

**BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

**PRIORITY DOCUMENT**  
 SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
 COMPLIANCE WITH  
 RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 29 SEP 2003

WIPO PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
 einer Patentanmeldung**

**Aktenzeichen:**

102 35 317.4

**Anmeldetag:**

01. August 2002

**Anmelder/Inhaber:**BASF Aktiengesellschaft,  
Ludwigshafen/DE**Bezeichnung:**Katalysator und Verfahren zur  
Carbonylierung von Oxiranen**IPC:**

C 07 D, B 01 J

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-  
 sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 28. August 2003  
**Deutsches Patent- und Markenamt**  
**Der Präsident**  
 Im Auftrag

Stemme

**BEST AVAILABLE COPY**

BASF Aktiengesellschaft

1. August 2002  
B02/0101 IB/SF/ewe



## 5                      **Katalysator und Verfahren zur Carbonylierung von Oxiranen**

Die Erfindung betrifft die Herstellung von Lactonen durch katalytische Carbonylierung von Oxiranen in Gegenwart eines Katalysatorsystems, ein entsprechendes Katalysatorsystem und dessen Verwendung.

Die katalytische Carbonylierung von einfachen und substituierten Oxiranen ist an sich bekannt. Oft sind die Produkte nicht die erwünschten Lactone, oder die Reaktionsführung oder die Ausgangsstoffe lassen eine effiziente Herstellung oder Isolierung von Lactonen nicht zu. Häufig sind dabei die Verbindungen nur durch aufwendige und kostenintensive Synthesen zugänglich.

In der JP-A-09 169 753 ist die Carbonylierung von Epoxiden zu Lactonen in einem Durchlaufreaktor an  $\text{Co}_2\text{CO}_8$  als Katalysator beschrieben. Die Umsätze betragen nur 30%. Dies bedeutet, dass zum Erreichen einer hohen Ausbeute und Reinheit des Lactons eine Trennungs- und Rückführungseinrichtung benötigt wird.

GB-A-1,020,575 betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polymeren von  $\beta$ -Lactonen. Kohlenmonoxid und ein 1,2-Epoxid werden zur Bildung eines  $\beta$ -Lactons als Zwischenprodukt umgesetzt. Dabei wird Dicobaltoctacarbonyl als Katalysator eingesetzt. Zudem kann ein Promoter eingesetzt werden, der ausgewählt ist aus Metallhalogeniden wie Kaliumiodid und quaternären Ammoniumhalogeniden wie Tetraethylammoniumbromid. Die Ausbeuten an Lacton betragen jedoch weniger als 10%, die Hauptfraktionen der Produkte sind Polyhydroxypropionester. Zudem wird die Reaktion in einer komplizierten Weise mit mehreren Druckstufen gefahren.

EP-B-0 577 206 betrifft die Carbonylierung von Epoxiden an einem Katalysatorsystem aus einer Cobaltquelle und einer Hydroxy-substituierten Pyridinverbindung, insbesondere 3-Hydroxypyridin oder 4-Hydroxypyridin. Die Carbonylierung wird vorzugsweise in

Gegenwart einer Hydroxyverbindung wie Wasser oder Alkoholen durchgeführt. Die Aktivitäten der eingesetzten Katalysatoren sind relativ niedrig, und eine Isolierung der Lactone wird nicht beschrieben. Es wurde ferner beobachtet, dass nach Beenden der Carbonylierung eine Veränderung im Reaktionsgemisch eintritt. Innerhalb von 24 Stunden findet eine Polymerisation des Lactons statt. Hieraus ergibt sich, dass das Lacton in dem Reaktionsgemisch nicht unreaktiv ist. Es ist auch bekannt, dass Lactone unter dem Einfluss von Pyridinen polymerisiert werden können.

Chemistry Letters 1980, Seiten 1549 bis 1552 betrifft die Umsetzung von Epoxiden mit Kohlenmonoxid an einem Rhodiumkomplex als Katalysator. Die Ausbeuten betragen maximal 70%.

In J. Org. Chem. 2001, 66, Seiten 5424 bis 5426 ist die Synthese von  $\beta$ -Lactonen durch Carbonylierung von Epoxiden an Cobalt und Lewisäure-Katalysatoren beschrieben. Als Katalysator wird ein System aus  $\text{PPNCo}(\text{CO})_4$  und  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  eingesetzt. Die Ausbeuten liegen zwischen 7 und 86%. Die Reaktionsdauer beträgt jedoch 7 bis 24 Stunden, und der Einsatz von großen Katalysatormengen ist notwendig.

In J. Am. Chem. Soc. 124, No. 7, 2002, Seiten 1174 bis 1175 ist die Herstellung von  $\beta$ -Lactonen durch Carbonylierung von Epoxiden beschrieben. Als Katalysator wird ein Gemisch aus einem Salz von Aluminiumsalzen und einem Tetracarbonylcobaltat eingesetzt. Die Handhabung und die Synthese der Aluminiumverbindung sind aufwendig, so dass das Verfahren nicht großtechnisch durchgeführt werden kann.

Aufgabe der Erfindung ist die Bereitstellung eines unaufwendigen und effizienten Verfahrens für die Herstellung von Lactonen durch Carbonylierung von Epoxiden. Eine weitere Aufgabe ist die Bereitstellung eines geeigneten Katalysatorsystems für diese Umsetzung.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von Lactonen durch katalytische Carbonylierung von Oxiranen, dadurch gekennzeichnet, dass ein Katalysatorsystem aus

- a) mindestens einer Cobaltverbindung als Komponente A und
- b) mindestens einer Metallverbindung der allgemeinen Formel (I) als Komponente B



(I)

5 mit der Bedeutung

- M Erdalkalimetall oder Metall der Gruppen 3, 4 oder vorzugsweise 12  
oder 13 des  
Periodensystems der Elemente,
- 10 R Wasserstoff oder Kohlenwasserstoffrest, der außer am mit M  
verbundenen  
Kohlenstoffatom an den Kohlenstoffatomen substituiert sein kann,
- X Anion
- n Zahl, die der Wertigkeit von M entspricht,
- 15 x Zahl im Bereich von 0 bis n,

wobei n und x so gewählt sind, dass sich Ladungsneutralität ergibt,

als Katalysator eingesetzt wird.

20

Die Erfindung wird ferner gelöst durch einen wie vorstehend definierten Katalysator mit Ausnahme der Kombination  $Al(C_2H_5)_3/Co(acac)_3$ .

Das Katalysatorsystem  $Al(C_2H_5)_3/Co(acac)_3$  ist bereits in Die Makromolekulare Chemie 89, 1965, Seiten 263 bis 268 beschrieben. Die Literaturstelle befasst sich mit der Copolymerisation von Kohlenmonoxid mit Alkylenoxiden. Die Bildung von Lactonen wird nicht beschrieben.

Lactone sind wertvolle Verbindungen zur Herstellung von bioabbaubaren Polyestern, s.  
30 beispielsweise EP-A-0 688 806. Diese Polyester finden vielfältige Anwendung, beispielsweise als Polyol bei der Polyurethanherstellung oder als Werkstoff.

Es wurde erfindungsgemäß gefunden, dass eine Kombination von Cobaltverbindungen, insbesondere in einem niedrigen Oxidationszustand, und Metallverbindungen für die  
35 schonende Carbonylierung von Oxiranen zu Lactonen ein effizientes Katalysatorsystem bilden.

Im erfindungsgemäß eingesetzten Katalysatorsystem liegen vorzugsweise 0,1 bis 1000 mol, besonders bevorzugt 1 bis 100 mol der Komponente B pro mol der Komponente A vor.

5

Vorzugsweise ist die Komponente A so gewählt, dass unter Umsetzungsbedingungen eine Cobaltcarbonylverbindung vorliegt. Dies bedeutet, dass als Komponente A direkt eine Cobaltcarbonylverbindung eingesetzt werden kann, oder es kann eine Verbindung eingesetzt werden, die unter den Umsatzbedingungen in eine Cobaltcarbonylverbindung umgewandelt wird.

10

R ist vorzugsweise Wasserstoff oder  $C_{1-32}$ -Alkyl,  $C_{20}$ -Alkenyl,  $C_{3-20}$ -Cycloalkyl,  $C_{6-18}$ -Aryl,  $C_{7-20}$ -Aralkyl oder  $C_{7-20}$ -Alkaryl, wobei außer am mit M verbundenen Kohlenstoffatom an den Kohlenstoffatomen Substituenten vorliegen können. R ist vorzugsweise Wasserstoff oder eine monoanionische Hydrocarbylgruppe, beispielsweise  $C_{1-32}$ -Alkyl wie Methyl, Ethyl, i- oder n-Propyl, i-, n- oder t-Butyl, n-Pentyl oder n-Hexyl,  $C_{2-20}$ -Alkenyl wie Propenyl oder Butenyl,  $C_{3-20}$ -Cycloalkyl wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclopentadienyl oder Cyclohexyl,  $C_{6-18}$ -Aryl wie Phenyl oder Naphthyl, und  $C_{7-20}$ -Arylalkyl, z.B. Benzyl (bevorzugte Hydrocarbylgruppe ist Alkyl, besonders bevorzugte Hydrocarbylgruppen sind Methyl oder Ethyl),

15

20

X = Anion, wie Halogenid (außer Fluor), Sulfonat, Oxid,  $C_{1-32}$ -Alkoxid, Amid; bevorzugte Anionen sind Halogenid oder Alkoxid, besonders bevorzugt sind Chlorid oder  $C_{1-12}$ -Alkoxid,

wobei n dem Oxidationszustand OZ bzw. der Wertigkeit des Metalls entspricht, x kleiner ist oder den gleichen Wert wie n hat und nicht negativ ist (Für jeden Oxidligand gilt  $x = x + 1$ ).

30

Vorzugsweise ist Komponente B  $AlCl_xR_{3-x}$  mit x Zahl von 0 bis 3 und R  $C_{1-6}$ -Alkyl. Die Zahlen n und x können dabei ganze oder gebrochene Zahlenwerte darstellen. Gebrochene Zahlenwerte können sich bei einem Gemisch entsprechender Verbindungen ergeben.

35

Gegebenenfalls kann Komponente A oder B auch einen neutralen Donor L in der Koordinationssphäre binden. Donor L ist im Allgemeinen eine neutrale Verbindung mit Sauerstoff, Stickstoff oder Phosphoratomen, wie Ether, Carbonate, Ketone, Sulfoxide,

Amine, Amide, Phosphane, Nitro- oder Nitril- etc. Funktionalitäten. Donor L kann auch ein Olefin oder Aromat sein.

Selbstverständlich können auch Mischungen von mehreren unterschiedlichen Komponenten B und/oder A als Katalysatorsystem benutzt werden.

Besonders bevorzugt ist die Kombination von Dicobaltoctacarbonyl und Trimethylaluminium oder Dicobaltoctacarbonyl und Triethylaluminium oder Dicobaltoctacarbonyl und Tri(sec-Butyl)aluminium, oder Dicobaltoctacarbonyl und Trisisopropoxyaluminium.

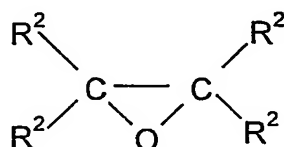
Die Carbonylierung wird im Allgemeinen unter erhöhtem Druck und bei erhöhter Temperatur durchgeführt. Allerdings wird auch bei einem Kohlenmonoxidruck von einer Atmosphäre Produktbildung beobachtet. Der Druck wird im Allgemeinen generiert durch CO-Gas. Dieser Druck kann in bestimmten Fällen auch partial durch ein inertes Medium wie Argon, Stickstoff generiert werden. Die Drücke liegen dabei zwischen 1 und 250 bar, bevorzugt zwischen 10 und 100 bar, besonders bevorzugt zwischen 20 und 60 bar. Die Reaktion kann allgemein bei Temperaturen zwischen -10 und 200 °C durchgeführt werden. Die bevorzugte Temperatur liegt zwischen 20 und 150 °C, besonders bevorzugt zwischen 40 und 110 °C.

Die Carbonylierung von Epoxiden kann sowohl absatzweise als auch in einem kontinuierlichen Verfahren durchgeführt werden. Sie kann sowohl in der Gasphase als auch in einem inerten Reaktionsmedium durchgeführt werden. Dieses Medium ist im Allgemeinen eine Flüssigkeit. Diese sind übliche Lösungsmittel wie Ether, Diglyme, Triglyme, Tetraglyme, Tetrahydrofuran, Dimethoxyethan, Kohlenwasserstoffe wie Hexan, Octan, Isopar, Benzol, Toluol, Xylol, Decalin; chlorierte Kohlenwasserstoffe wie Dichlormethan, Dichlorethan, Dichlorbenzol oder polare Lösungsmittel wie DMF, DMSO, Ester, Nitrile, Nitroverbindungen, Ketone oder sogenannte ionische Flüssigkeiten. Bevorzugte Lösungsmittel sind DME, Diglyme, Dichlormethan. Auch kann das Oxiran als Reaktionsmedium verwendet werden.

Zur weiteren Aktivierung des Katalysatorsystems können Donorliganden hinzugegeben werden, wie Phosphane oder Nitrile. Indem man die Katalysatorkomponenten (z.B. Cobalt und Alkylverbindung) auf ein partikuläres Trägermaterial, z.B. Silica oder Aluminiumoxid

aufbringt, ist auch eine lösungsmittelfreie Reaktionsführung im Sinne einer Gasphasencarbonylierung möglich.

Als Oxiranverbindungen sind Ethylenoxid sowie substituierte Epoxide geeignet. Hierbei handelt es sich üblicherweise um solche Verbindungen, die unter die folgende allgemeine Formel (II) fallen:



(II)

Darin bedeuten die Reste  $\text{R}^2$  unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, Nitrogruppe - $\text{NO}_2$ , Cyanogruppe - $\text{CN}$ , Estergruppe - $\text{COOR}^3$  oder eine Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 32 C-Atomen, die substituiert sein kann. In einer Verbindung (II) können die Reste  $\text{R}^2$  vollständig oder teilweise übereinstimmen oder auch vier unterschiedliche Reste darstellen.  $\text{R}^3$  kann  $\text{C}_{1-12}$ -Alkyl, Aryl sein.

Bevorzugt wird auf geminal substituierte Epoxide, besonders bevorzugt auf ausschließlich in 1-Position substituierte Epoxide zurückgegriffen.

Geeignete Kohlenwasserstoffgruppen sind beispielsweise  $\text{C}_{1-32}$ -Alkyl wie Methyl, Ethyl, i- oder n-Propyl, i-, n- oder t-Butyl, n-Pentyl oder n-Hexyl,  $\text{C}_{2-20}$ -Alkenyl wie Propenyl oder Butenyl,  $\text{C}_{3-20}$ -Cycloalkyl wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl,  $\text{C}_{6-18}$ -Aryl wie Phenyl oder Naphthyl, und  $\text{C}_{7-20}$ -Arylalkyl, z.B. Benzyl. Dabei können zwei Reste  $\text{R}^2$ , falls sie sich an verschiedenen C-Atomen der Epoxygruppe befinden, miteinander verbrückt sein und so eine  $\text{C}_{3-20}$ -Cycloalkylengruppe bilden.

Als Substituenten, mit denen die  $\text{C}_{1-32}$ -Kohlenwasserstoffgruppe wie auch vorstehend R substituiert sein kann, kommen insbesondere folgende Gruppen in Betracht: Halogen, Cyano, Nitro, Thioalkyl, tert.-Amino, Alkoxy, Aryloxy, Arylalkyloxy, Carbonyldioxyalkyl, Carbonyldioxyaryl, Carbonyldioxyarylalkyl, Alkoxycarbonyl, Aryloxycarbonyl, Arylalkyloxycarbonyl, Alkylcarbonyl, Arylcarbonyl, Arylalkylcarbonyl, Alkylsulfinyl, Arylsulfinyl, Arylalkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Arylsulfonyl und Arylalkylsulfonyl.

Bevorzugt verwendet man als Oxiranverbindung Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid (1-Butenoxid, BuO), Cyclopentenoxid, Cyclohexenoxid (CHO), Cycloheptenoxid, 2, 3-Epoxypropylphenylether, Epichlorhydrin, Epibromhydrin, i-Butenoxid (IBO), Styroloxid oder Acryloxide. Besonders bevorzugt verwendet man Ethylenoxid (EO), Propylenoxid (PO), Butylenoxid oder i-Butenoxid, ganz besonders bevorzugt Ethylenoxid und Propylenoxid oder deren Mischungen.

Die für das erfindungsgemäße Verfahren zu verwendenden Oxiranverbindungen können z.B. über dem Fachmann bekannte Epoxidierungen von endständigen Olefinen gewonnen werden. Verläuft die Epoxidierung stereounspezifisch, so ist eine Racematspaltung vorzunehmen. Methoden zur Racematspaltung, z.B. mittels HPLC-Chromatographie mit chiralem Säulenmaterial, sind dem Fachmann bekannt. Vorteilhafterweise stellt man die Oxiranverbindung ausgehend von einem endständigen Olefin über etablierte stereoselektive Verfahren unmittelbar in enantiomerenreiner oder in optisch angereicherter Form dar. Ein geeignetes Verfahren ist z.B. die so genannte Sharpless-Epoxidierung (s. auch J. Am. Chem. Soc. 1987 (109), S. 5765 ff. und 8120 ff.; sowie "Asymmetric Synthesis", Hrsg. J.D. Morrison, Academic Press, New York, 1985, Band 5, Kapitel 7 und 8).

Des weiteren gelangt man über bei Jacobsen et al., Tetrahedron Lett. 1997, 38, Seiten 773 bis 776; und J. Org. Chem. 1998, 63, Seiten 6776 bis 6777, beschriebene Verfahren, die auch großtechnisch einfach durchzuführen sind, ausgehend von endständigen Olefinen bzw. racemischen terminalen Epoxiden zu optisch angereicherten Oxiranverbindungen (siehe auch Acc. Chem. Res. 2000, 33, Seiten 421 bis 431).

Es ist auch möglich, optisch angereicherte Oxiranverbindungen dadurch herzustellen, dass man zur enantiomerenreinen Oxiranverbindung das Racemat in entsprechender Menge beimengt.

Als Verbindungen mit endständiger Doppelbindung kommen grundsätzlich alle Olefine dieser Verbindungsklasse in Betracht, z.B. Propen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Hepten oder 1-Octen.

Im Allgemeinen geht man bei der Reaktionsführung so vor, dass zunächst die Cobaltkomplexe (A) und die z.B. Alkylverbindungen (B) einzeln, gleichzeitig oder vorgemischt, gegebenenfalls unter Kühlung, in das Reaktionsgefäß gegeben werden. Auch



die Oxiranverbindung kann gegebenenfalls bereits der Lösung/Suspension der Katalysatorkomponenten beigemischt werden, bevor diese in das Reaktionsgefäß überführt wird. Des weiteren kann die Oxiranverbindung auch direkt in das Reaktionsgefäß eingebracht werden. Bevorzugt wird die Carbonylierung unter inerten Bedingungen, d.h. in  
5 Abwesenheit von Feuchtigkeit und Luft, durchgeführt.

Abbruch, Trennung und Aufreinigung der Lactone können nach allgemein bekannten Verfahren vorgenommen werden. Beispielsweise lässt sich das Lacton durch Destillation oder Kristallisation auf einfache Weise isolieren.

10

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren lassen sich ausgehend von enantiomerenreinen Oxiranverbindungen entsprechende 3-Hydroxypropionsäurelactone erhalten. Werden in optisch angereicherter Form vorliegende Oxiranverbindungen eingesetzt, gelangt man zu Lactonen, wobei der Grad an optischer Reinheit unmittelbar mit dem Grad im Oxiran  
15 korrespondiert. Ausgehend von so hergestellten Lactonen läßt sich das thermoplastische Eigenschaftsprofil der biologisch abbaubaren Polymerklasse herstellen, dessen Eigenschaften sehr einfach und gezielt für gewünschte Anwendungen eingestellt werden können.

20 Die Vorteile der Erfindung zeigen sich in der einfachen Fahrweise, sowie in der hohen Aktivität und Produktivität der Carbonylierungskatalyse und der kommerziell erhältlichen Katalysatorkomponenten.

Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäß eingesetzten Katalysators durch Vermischen der Komponenten A und B. Ferner betrifft die Erfindung die Verwendung des Katalysators in Carbonylierungsreaktionen.

### Chemikalien

Die verwendeten Chemikalien stammen von Fluka, Aldrich bzw. Merck und wurden ohne  
30 weitere Reinigung eingesetzt. Die Lösemittel wurden trocken über Molsieb erhalten und vor Verwendung jeweils entgast. Die Al-Alkyl Verbindungen wurden als Lösungen in Toluol eingesetzt.

### Analytik

35 NMR-Spektren wurden auf einem AMX400 von Bruker gemessen. Die IR-Messungen (KBr oder direkt als Lösung) wurden auf den Geräten IFS 113V und IFS 66V von Bruker

durchgeführt. Für Online-IR Untersuchungen zur Ermittlung der Reaktionskinetik wurde mit einem ReactIR™ (SiComp™ Dippersystem) von Mettler Toledo in einem 250 ml Büchi Reaktor gearbeitet.

## 5 Allgemeine Verfahrensweise:

Zu Dicobaltoctacarbonyl  $\text{Co}_2\text{CO}_8$  (l.äq.) in Diglyme gab man bei 0 °C unter einer Argonatmosphäre die gewünschte Menge an Epoxid (s.a. Tabellen 1 bis 4). Abschließend wurde eine Verbindung des Typs B (1-6 äq.) zugegeben (s.a. Tabelle 1 bis 4).

- 10 Zur Befüllung des Stahlautoklaven (100 oder 250 ml) wurde zunächst evakuiert, die Beschickung erfolgte unter Argon-Gegenstrom. Nach Überführung in den Stahlautoklaven wurde ein Kohlenmonoxidruck von 10-65 bar eingestellt, und die Carbonylierung wurde über einen vorgegebenen Zeitraum bei Temperaturen von 75 - 105 °C gehalten. Die Carbonylierung wurde durch Druckverminderung auf Umgebungsdruck abgebrochen, die
- 15 erhaltene Reaktionslösung nach Abkühlen auf 0 °C aus dem Autoklaven entnommen und analysiert. Zur Katalysatorabtrennung kann die erhaltene Lösung in ein Gemisch aus Diethylether/Pentan gegeben werden. Durch Filtration über Kieselgel werden der Katalysator sowie geringste Polymeranteile abgetrennt, eine anschließende destillative Trennung des Filtrats ergibt das Lacton in Reinform.

20

Die Erfindung wird durch die nachstehenden Beispiele näher erläutert.

## Beispiele

### Beispiel 1:

- Dicobaltoctacarbonyl  $\text{Co}_2\text{CO}_8$  (260 mg) wird in 16 ml Diglyme gelöst, die Lösung wird auf 0 °C gekühlt, und 8 ml Propylenoxid werden zugefügt. Nach Zugabe von 0,77 ml einer 2N Lösung von  $\text{Me}_3\text{Al}$  in Toluol wird die Reaktionslösung unter Ausschluss von Feuchtigkeit und Sauerstoff in einen 100 ml Stahlautoklaven mit Glashülse überführt. Die
- 30 Carbonylierungsreaktion wird für 5 Stunden unter 60 bar CO bei 75 °C durchgeführt. Der Abbruch der Carbonylierungsreaktion erfolgt durch Druckverminderung auf Umgebungsdruck und Kühlung auf 0 °C. Die Analyse ( $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR) einer entnommenen Probe ergibt eine vollständige Carbonylierung des Epoxids und einen Lactonanteil von >95% (Nebenprodukte sind Polyhydroxybutyrat und Aceton).

35

Beispiel 2:

In einem 250ml Stahlautoklaven mit IR-Sonde wird unter Argon bei 0 °C Dicobaltoctacarbonyl  $\text{Co}_2\text{CO}_8$  (780 mg) in 50 ml Diglyme gelöst, und 26 ml Propylenoxid werden zugefügt. Nach Zugabe von 7 ml einer 2N Lösung von  $\text{Me}_3\text{Al}$  in Toluol werden 60 bar CO aufgespresst. Die Carbonylierungsreaktion wird für 2 Stunden unter 60 bar CO bei 95 °C durchgeführt. Der Abbruch der Carbonylierungsreaktion erfolgt durch Druckverminderung auf Umgebungsdruck und Kühlung auf 0 °C. Die Analyse ( $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR) einer entnommenen Probe ergibt eine vollständige Carbonylierung des Epoxids und einen Lactonanteil von >95% (Nebenprodukte sind Polyhydroxybutyrat und Aceton).

Beispiel 3:

In einem 250ml Stahlautoklaven mit IR-Sonde wird unter Argon bei 0 °C Dicobaltoctacarbonyl  $\text{Co}_2\text{CO}_8$  (780 mg) in 50 ml Diglyme gelöst, und 26 ml Propylenoxid werden zugefügt. Nach Zugabe von 7 ml einer 2N Lösung von  $\text{Me}_3\text{Al}$  in Toluol werden 10 bar CO aufgespresst. Die Carbonylierungsreaktion wird für 4 Stunden unter 10 bar CO bei 75 °C durchgeführt. Zum Abbrechen der Reaktion wird der Druck auf Umgebungsdruck abgelassen, und es wird auf 0 °C gekühlt. Die Analyse ( $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR) einer entnommenen Probe ergibt eine vollständige Carbonylierung des Epoxids und einen Lactonanteil von >95% (Nebenprodukte sind Polyhydroxybutyrat und Aceton).

Beispiel 4:

Dicobaltoctacarbonyl  $\text{Co}_2\text{CO}_8$  (130 mg) wird in 8 ml Diglyme gelöst, die Lösung wird auf 0 °C gekühlt, und 7 ml Butyloxiran werden zugefügt. Nach Zugabe von 0,39 ml einer 2N Lösung von  $\text{Me}_3\text{Al}$  in Toluol wird die Reaktionslösung unter Ausschluss von Feuchtigkeit und Sauerstoff in einen 100 ml Stahlautoklaven mit Glashülse überführt. Die Carbonylierungsreaktion wird für 14 Stunden unter 60 bar CO bei 75 °C durchgeführt. Der Abbruch der Carbonylierungsreaktion erfolgt durch Druckverminderung auf Umgebungsdruck und Kühlung auf 0 °C. Die Analyse ( $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR) einer entnommenen Probe ergibt eine ca. 70%ige Carbonylierung des Epoxids und einen Lactonanteil im Produkt von > 75%.

Beispiel 5:

Dicobaltoctacarbonyl  $\text{Co}_2\text{CO}_8$  (130 mg) und Tetraethylammonium-Cobaltcarbonylat  $\text{Et}_4\text{NCo}(\text{CO})_4$  (232 mg) werden in 10 ml Diglyme gelöst, die Lösung wird auf 0 °C gekühlt, und 6 ml Propylenoxid werden zugefügt. Nach Zugabe von Aluminiumisopropoxid  $(i\text{-PrO})_3\text{Al}$  wird die Reaktionslösung unter Ausschluss von

Feuchtigkeit und Sauerstoff in einen 100 ml Stahlautoklaven mit Glashölse überführt. Die Carbonylierungsreaktion wird für 16 Stunden unter 60 bar CO bei 75 °C durchgeführt. Der Abbruch der Carbonylierungsreaktion erfolgt durch Druckverminderung auf Umgebungsdruck und Kühlung auf 0 °C. Die Analyse (<sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR) einer entnommenen Probe ergibt eine nahezu vollständige Carbonylierung des Epoxids und einen Lactonanteil von > 85% (Nebenprodukte sind Polyhydroxybutyrat und Aceton).

In der nachfolgenden Tabelle werden weitere Experimente zusammengefasst, die zeigen, dass hohe Umsätze in kurzer Zeit mit diversen Kombinationen von Cobaltverbindungen und Komponente B erzielt werden.

**Tabelle 1: Variation der Al-Komponente**

Nr.	Katalysator	Epoxid	Reaktionsbedingungen	Ausbeute
1	Co <sub>2</sub> CO <sub>8</sub> (1äq.) Me <sub>3</sub> Al (2äq.)	PO (160äq.)	75 °C/ 60 bar CO/ Diglyme/ 5h	Umsatz 100% Lacton 96%
2	Co <sub>2</sub> CO <sub>8</sub> (1äq.) Et <sub>3</sub> Al (2äq.)	PO (160äq.)	75 °C/ 60 bar CO/ Diglyme/ 5h	Umsatz 100% Lacton 91%
3	Co <sub>2</sub> CO <sub>8</sub> (1äq.) (i-Butyl) <sub>3</sub> -Al (2äq.)	PO (160äq.)	75 °C/ 60 bar CO/ Diglyme/ 5h	Umsatz 100% Lacton 87%
4	Co <sub>2</sub> CO <sub>8</sub> (1äq.) Me <sub>3</sub> Al (4äq.)	PO (160äq.)	75 °C/ 60 bar CO/ Diglyme/ 4h	Umsatz 100% Lacton 92%
5	Co <sub>2</sub> CO <sub>8</sub> (1äq.) Me <sub>3</sub> Al (6äq.)	PO (160äq.)	75 °C/ 60 bar CO/ Diglyme/ 3h	Umsatz 100% Lacton 88%
6	Co <sub>2</sub> CO <sub>8</sub> (1äq.) EtCl <sub>2</sub> Al (2äq.)	PO (160 äq.)	75 °C/ 60 bar CO/ Diglyme/ 5h	Umsatz 100% Lacton 85%
7	Co <sub>2</sub> CO <sub>8</sub> (1äq.) Et <sub>2</sub> ClAl ClEt <sub>2</sub> Al (1äq.)	PO (160äq.)	75 °C/ 60 bar CO/ Diglyme/5 h	Umsatz 100% Lacton 90%
8	Co <sub>2</sub> CO <sub>8</sub> (1äq.) MAO (2äq.)	PO (160äq.)	75 °C/ 60 bar CO/ Diglyme/ 20h	Umsatz 90% Lacton 80%
9	Co <sub>2</sub> CO <sub>8</sub> (0,5äq.) Et <sub>4</sub> NCo(CO) <sub>4</sub> (1äq.) (i-PrO) <sub>3</sub> Al (1äq.)	PO (120äq.)	75 °C/ 60 bar CO/ Diglyme/ 16h	Umsatz 100% Lacton 87%

Alle Beispiele aus Tabelle 1 wurden in einem 100ml Stahlautoklaven mit Glashölse durchgeführt; Umsätze und Lacton-Anteil wurden mit Hilfe von NMR-Messungen aus einer entnommenen Probe ermittelt; Nebenprodukte sind Polyhydroxybutyrat und in geringen Mengen Aceton.

5

**Tabelle 2: Druckvariation**

Nr.	Katalysator	Epoxid	Reaktionsbedingungen	Ausbeute
10	Co <sub>2</sub> CO <sub>8</sub> (1äq.)	PO (160äq.)	75 °C/ 80 bar CO/	Umsatz 100%
	Me <sub>3</sub> Al (4äq.)		Diglyme/ 5h	Lacton 90%
	Co <sub>2</sub> CO <sub>8</sub> (1äq.)	PO (160äq.)	75 °C/ 60 bar CO/	Umsatz 100%
	Me <sub>2</sub> Al (4äq.)		Diglyme/ 5h	Lacton 93%
15	Co <sub>2</sub> CO <sub>8</sub> (1äq.)	PO (160äq.)	75 °C/ 40 bar CO/	Umsatz 100%
	Me <sub>3</sub> Al (4äq.)		Diglyme/ 5h	Lacton 92%
	Co <sub>2</sub> CO <sub>8</sub> (1äq.)	PO (160äq.)	75 °C/ 20 bar CO/	Umsatz 100%
	Me <sub>3</sub> Al (4äq.)		Diglyme/ 5h	Lacton 91%
	Co <sub>2</sub> CO <sub>8</sub> (1äq.)	PO (160äq.)	75 °C/ 10 bar CO/	Umsatz 100%
	Me <sub>3</sub> Al (4äq.)		Diglyme/ 5h	Lacton 92%

20 Alle Beispiele aus Tabelle 2 wurden in einem 250 ml Stahlautoklaven ohne Glashölse, mit IR-Reaktionskontrolle durchgeführt; Umsätze und Lacton-Anteile wurden mit Hilfe von NMR-Messungen aus einer entnommenen Probe ermittelt; Nebenprodukte sind Polyhydroxybutyrat und in geringen Mengen Aceton.

**Tabelle 3: Temperaturvariation**

Nr.	Katalysator	Epoxid	Reaktionsbedingungen	Ausbeute
15	Co <sub>2</sub> CO <sub>8</sub> (1äq.)	PO (160 äq.)	95° C/ 60 bar CO/	Umsatz 100%
	Me <sub>3</sub> Al (4äq.)		Diglyme/ 2h	Lacton 92%
30	Co <sub>2</sub> CO <sub>8</sub> (1äq.)	PO (160äq.)	105 °C/ 60 bar CO/	Umsatz 100%
	Me <sub>3</sub> Al (4äq.)		Diglyme/ 1h	Lacton 91%

35 Alle Beispiele aus Tabelle 3 wurden in einem 250ml Stahlautoklaven ohne Glashölse, mit IR-Reaktionskontrolle durchgeführt; Umsätze und Lacton-Anteile wurden mit Hilfe von NMR-Messungen aus einer entnommenen Probe ermittelt; Nebenprodukte sind Polyhydroxybutyrat und in geringen Mengen Aceton.

**Tabelle 4: Variation des Epoxid/Katalysator Verhältnisses**

	Nr.	Katalysator	Epoxid	Reaktionsbedingungen	Ausbeute
5	17	Co <sub>2</sub> CO <sub>8</sub> (1äq.) Me <sub>3</sub> Al (2äq.)	PO (300äq.)	75 °C/ 60 bar CO/ Diglyme/ 10 h	Umsatz 100% Lacton 92%
	18	Co <sub>2</sub> CO <sub>8</sub> (1äq.) Me <sub>3</sub> Al (4äq.)	PO (600äq.)	75 °C/ 60 bar CO/ Diglyme/ 7h	Umsatz 100% Lacton 94%
10	19	Co <sub>2</sub> CO <sub>8</sub> (1äq.) Me <sub>3</sub> Al (4äq.)	PO (1200äq.)	75 °C/ 60 bar CO/ Diglyme/ 16 h	Umsatz 80% Lacton 90%

Alle Beispiele aus Tabelle 4 wurden in einem 100 ml Stahlautoklaven mit Glashülse durchgeführt; Umsätze und Lacton-Anteile wurden mit Hilfe von NMR-Messungen aus einer entnommenen Probe ermittelt; Nebenprodukte sind Polyhydroxybutyrat und in geringen Mengen Aceton.

BASF Aktiengesellschaft

1. August 2002  
B02/0101 IB/SF/ewe

# Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Lactonen durch katalytische Carbonylierung von Oxiranen, dadurch gekennzeichnet, dass ein Katalysatorsystem aus

- a) mindestens einer Cobaltverbindung als Komponente A und
- b) mindestens einer Metallverbindung der allgemeinen Formel (I) als Komponente B



(I)

mit der Bedeutung

- M Erdalkalimetall oder Metall der Gruppen 3, 4 oder vorzugsweise 12 oder 13 des Periodensystems der Elemente,
- R Wasserstoff oder Kohlenwasserstoffrest, der außer am mit M verbundenen Kohlenstoffatom an den Kohlenstoffatomen substituiert sein kann,
- X Anion
- n Zahl, die der Wertigkeit von M entspricht,
- x Zahl im Bereich von 0 bis n,

wobei n und x so gewählt sind, dass sich Ladungsneutralität ergibt,

als Katalysator eingesetzt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente A so gewählt ist, dass unter Umsetzungsbedingungen eine Cobaltcarbonylverbindung vorliegt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass in der allgemeinen Formel (I) M Al, Mg, Zn oder Sn bedeutet.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass in der allgemeinen Formel (I) R Wasserstoff oder C<sub>1-32</sub>-Alkyl, C<sub>2-20</sub>-Alkenyl, C<sub>3-20</sub>-Cycloalkyl, C<sub>6-18</sub>-Aryl, C<sub>7-20</sub>-Aralkyl oder C<sub>7-20</sub>-Alkaryl bedeutet, wobei außer am mit M verbundenen Kohlenstoffatom an den Kohlenstoffatomen Substituenten vorliegen können,

und/oder X Cl, Br, I, Sulfonat, Oxid, C<sub>1-32</sub>-Alkoxid oder Amid bedeutet.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass Komponente B AlCl<sub>x</sub>R<sub>3-x</sub> ist mit x Zahl von 0 bis 3 und R C<sub>1-6</sub>-Alkyl.

6. Katalysator, wie er in einem der Ansprüche 1 bis 5 definiert ist, mit Ausnahme der Kombination Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>/Co(acac)<sub>3</sub>.

7. Verfahren zur Herstellung von Katalysatoren nach Anspruch 6 durch Vermischen der Komponenten A und B.

8. Verwendung eines Katalysators nach Anspruch 6 in Carbonylierungsreaktionen.



BASF Aktiengesellschaft

1. August 2002  
B02/0101 IB/SF/ewe

# Zusammenfassung

5

Die Herstellung von Lactonen erfolgt durch katalytische Carbonylierung von Oxiranen, wobei ein Katalysatorsystem aus

10

- a) mindestens einer Cobaltverbindung als Komponente A und
- b) mindestens einer Metallverbindung der allgemeinen Formel (I) als Komponente B

15



(I)

mit der Bedeutung

20

- M Erdalkalimetall oder Metall der Gruppen 3, 4 oder vorzugsweise 12 oder 13 des Periodensystems der Elemente,
- R Wasserstoff oder Kohlenwasserstoffrest, der außer am mit M verbundenen Kohlenstoffatom an den Kohlenstoffatomen substituiert sein kann,
- X Anion
- n Zahl, die der Wertigkeit von M entspricht,
- x Zahl im Bereich von 0 bis n,

wobei n und x so gewählt sind, dass sich Ladungsneutralität ergibt,

30

als Katalysator eingesetzt wird.